

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

Rec'd PCT/PTO

15 MAR 2005

(43) 国際公開日
2004年4月1日 (01.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/026960 A1

(51) 国際特許分類: C08L 51/04, 77/00, 25/12

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/011855

(22) 国際出願日: 2003年9月17日 (17.09.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-269713 2002年9月17日 (17.09.2002) JP
特願2002-298310
2002年10月11日 (11.10.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ユーエムジー・エービーエス株式会社 (UMG ABS, LTD.) [JP/JP]; 〒104-6591 東京都中央区明石町8番1号 Tokyo (JP). 宇部興産株式会社 (UBE INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒755-8633 山口県宇部市大字小串1978番地の96 Yamaguchi (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 前田 一彦 (MAEDA, Kazuhiko) [JP/JP]; 〒755-8580 山口県宇部市大字沖宇部525-14 ユーエムジー・エービーエス株式会社 宇部工場内 Yamaguchi (JP). 竹元 敏雄 (TAKEMOTO, Toshio) [JP/JP]; 〒755-8580 山口県宇部市大字沖宇部525-14 ユーエムジー・エービーエス株式会社 宇部工場内 Yamaguchi (JP). 藤井 正和 (FUJII, Masakazu) [JP/JP]; 〒755-8580 山口県宇部市大字沖宇部525-14 ユーエムジー・エービーエス株式会社 宇部工場内 Yamaguchi (JP). 福井

康治 (FUKUI, Yasuharu) [JP/JP]; 〒755-8633 山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部興産株式会社 宇部ケミカル工場内 Yamaguchi (JP). 浦田 嘉浩 (URATA, Yoshihiro) [JP/JP]; 〒755-8633 山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部興産株式会社 宇部ケミカル工場内 Yamaguchi (JP).

(74) 代理人: 青木 篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒105-8423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門3.7 森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION AND MOLDINGS THEREOF

(54) 発明の名称: 熱可塑性樹脂組成物及びその成形体

(57) Abstract: The invention provides polyamide/rubber-reinforced styrene resin compositions (particularly a polyamide/ABS resin composition) which are well balanced between impact resistance and flowability and are excellent in heat resistance, chemical resistance, and coatability; and moldings thereof. The compositions are characterized by comprising 100 parts by weight of a thermoplastic resin consisting of (A) 79.5 to 20 parts by weight of a polyamide resin, (B) 20 to 79.5 parts by weight of a polymer obtained by grafting a specific rubbery polymer with an aromatic vinyl monomer and a vinyl cyanide monomer, (C) 0.5 to 60 parts by weight of an unsaturated carboxylic acid-modified copolymer obtained by copolymerizing an unsaturated carboxylic acid with an aromatic vinyl monomer and a vinyl cyanide monomer, and (D) 0 to 50 parts by weight of a copolymer obtained by copolymerizing an aromatic vinyl monomer with a vinyl cyanide monomer (with the proviso that the total amount of the components (A), (B), (C), and (D) is 100 parts by weight) and, if necessary, (E) 0.05 to 150 parts by weight of an inorganic filler.

(57) 要約: 耐衝撃性と流動性のバランスに優れ、更に、耐熱性、耐薬品性、塗装性にも優れるポリアミド樹脂/ゴム強化スチレン系樹脂組成物、特に、ポリアミド樹脂/ABS樹脂組成物及びその成形体を提供する。(A) ポリアミド樹脂79.5~20重量部と、(B) 特定のゴム状重合体に芳香族ビニル系及びシアン化ビニル系の単量体をグラフトしてなる重合体20~79.5重量部と、(C) 不飽和カルボン酸、芳香族ビニル系及びシアン化ビニル系の単量体を共重合してなる不飽和カルボン酸変性共重合体0.5~60重量部と、(D) 芳香族ビニル系及びシアン化ビニル系の単量体を共重合してなる共重合体0~50重量部 (但し、上記(A)、(B)、(C)及び(D)の合計を100重量部とする。)とからなる熱可塑性樹脂100重量部、並びに必要に応じて(E) 無機充填材0.05~150重量部からなることを特徴とする。

WO 2004/026960 A1

明 細 書

熱可塑性樹脂組成物及びその成形体

発明の技術分野

本発明は、耐衝撃性、特に、低温における耐衝撃性と流動性のバランスに優れると共に、耐熱性、耐薬品性、塗装性にも優れる熱可塑性樹脂組成物及びその成形体に関する。

背景技術

ポリアミド樹脂は、耐薬品性、機械的強度、耐熱性、耐磨耗性等に優れており、電気・電子部品、機械部品や自動車部品として広く用いられているが、耐衝撃性に劣る欠点を有している。他方、ゴム強化スチレン系樹脂であるHIPS（ハイインパクトスチレン共重合体樹脂）、ABS樹脂（アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体樹脂）、AES樹脂（アクリロニトリルエチレン・プロピレン系ゴースチレン共重合体樹脂）、AAS樹脂（アクリロニトリルアクリル系ゴースチレン共重合体樹脂）等は、耐衝撃性や成形性に優れており、これらも自動車部品、事務機器部品、電気部品等として広く用いられているが、しかし、耐薬品性や耐磨耗性に劣るという欠点を有している。

そこで、これらの樹脂の相互の欠点を補うために、ポリアミド樹脂とABS樹脂のブレンドが提案されている（特公昭38-23476号参照）。しかし、ポリアミド樹脂とABS樹脂とは相溶性が乏しいので、不飽和カルボン酸をスチレンやアクリロニトリルと共重合してなる不飽和カルボン酸変性共重合体をポリアミド樹脂とABS樹脂に相溶化剤として配合することが提案されており（特公平

7-84549号参照)、このような相溶性の改善に伴って、耐衝撃性についても、ある程度の改善が得られている。

しかし、最近に至って、家電製品や自動車部品等の大型化や薄肉化が一層進展するなか、成形サイクルを向上して、その生産性を高めるべく、耐衝撃性と共に、流動性に優れたポリアミド樹脂／ゴム強化スチレン系樹脂組成物、特に、ポリアミド樹脂／ABS樹脂組成物が求められるに至っている。

そこで、相溶化剤として、限られた範囲の還元粘度を有する不飽和カルボン酸変性共重合体を用いることによって、耐衝撃性と流動性のバランスを図ることが提案されているが、未だ、十分とはいえない(特開2000-17170号参照)。

本発明は、ポリアミド樹脂／ゴム強化スチレン系樹脂組成物における上述した問題を解決するためになされたものであって、耐衝撃性と流動性のバランスに優れ、更に、耐熱性、耐薬品性、塗装性にも優れるポリアミド樹脂／ゴム強化スチレン系樹脂組成物、特に、ポリアミド樹脂／ABS樹脂組成物及びその成形体を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明によれば、上記目的を達成するために下記が提供される。

〔1〕熱可塑性樹脂組成物であって、下記成分を含む：

(A) 20～79.5重量部のポリアミド樹脂；

(B) 20～79.5重量部のグラフト重合体、

該グラフト重合体は、

(a)膨潤度10～80及び重量平均粒子径100～600nmのゴム状重合体40～80重量%の存在下に、

(b)(i)芳香族ビニル系単量体50～90重量%、

(ii) シアン化ビニル系単量体 10～50 重量%、及び

(iii) 上記単量体に共重合性を有するその他のビニル単量体 0～30 重量%

からなる単量体混合物 20～60 重量%をグラフト重合してなり、

アセトン可溶分の数平均分子量が 20,000～200,000 である；

(C) 0.5～60 重量部の不飽和カルボン酸変性重合体、

該不飽和カルボン酸変性重合体は、不飽和カルボン酸単量体 0.05～20 重量%、芳香族ビニル系単量体 50～89.95 重量%及びシアン化ビニル系単量体 10～49.95 重量%を共重合してなり、数平均分子量 22,000～60,000 である；及び

(D) 0～50 重量部の共重合体、

該共重合体は、芳香族ビニル単量体 50～90 重量%、シアン化ビニル系単量体 10～50 重量%及び上記単量体と共重合性を有するその他のビニル系単量体 0～60 重量%を共重合してなる；

ここに、成分 (A)～(D) の合計量は 100 重量部である。

[2] 熱可塑性樹脂組成物であって、下記成分を含む：

(A) 20～79.5 重量部のポリアミド樹脂；

(B) 20～79.5 重量部のグラフト重合体、

該グラフト重合体は、

(a) 膨潤度 10～80 及び重量平均粒子径 100～600 nm のゴム状重合体 40～80 重量%の存在下に、

(b)(i) 芳香族ビニル系単量体 50～90 重量%、

(ii) シアン化ビニル系単量体 10～50 重量%、及び

(iii) 上記単量体に共重合性を有するその他のビニル単量体 0 ~ 30 重量%

からなる単量体混合物 20 ~ 60 重量% をグラフト重合してなり、

アセトン可溶分の数平均分子量が 20,000 ~ 200,000 である；

(C) 0.5 ~ 60 重量部の不飽和カルボン酸変性重合体、

該不飽和カルボン酸変性重合体は、不飽和カルボン酸単量体 0.05 ~ 20 重量%、芳香族ビニル系単量体 50 ~ 89.95 重量% 及びシアン化ビニル系単量体 10 ~ 49.95 重量% を共重合してなり、数平均分子量 2.2, 000 ~ 60,000 である；及び

(D) 0 ~ 50 重量部の共重合体、

該共重合体は、芳香族ビニル単量体 50 ~ 90 重量%、シアン化ビニル系単量体 10 ~ 50 重量% 及び上記単量体と共重合性を有するその他のビニル系単量体 0 ~ 60 重量% を共重合してなる；

ここに、成分 (A) ~ (D) の合計量は 100 重量部である；及び

(E) 無機充填材 0.05 ~ 150 重量部。

[3] ポリアミド樹脂の数平均分子量が 10,000 ~ 20,000 の範囲内である [2] 記載の熱可塑性樹脂組成物。

[4] グラフト重合体がゴム状重合体の存在下にスチレンとアクリロニトリルとをグラフト重合してなるものである [1] ~ [3] のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

[5] 不飽和カルボン酸変性共重合体における不飽和カルボン酸単量体の量が 0.5 ~ 10 重量% である [1] ~ [4] に記載の熱可塑性樹脂組成物。

〔６〕不飽和カルボン酸変性共重合体における不飽和カルボン酸単量体の量が０．８～７重量％である〔１〕～〔４〕に記載の熱可塑性樹脂組成物。

〔７〕不飽和カルボン酸変性共重合体における不飽和カルボン酸がメタクリル酸である〔１〕～〔６〕に記載の熱可塑性樹脂組成物。

〔８〕不飽和カルボン酸変性共重合体がメタクリル酸とスチレンとアクリロニトリルとを共重合してなるものである〔１〕～〔７〕に記載の熱可塑性樹脂組成物。

〔９〕ゴム状重合体を８～４０重量％の範囲で含有する〔１〕～〔８〕に記載の熱可塑性樹脂組成物。

〔１０〕ゴム状重合体を１０～２５重量％の範囲で含有する〔１〕～〔８〕に記載の熱可塑性樹脂組成物。

〔１１〕無機充填剤が、一単位の一辺が０．００２～１ μ m、厚みが６～２０Åである層状珪酸塩である〔２〕～〔１０〕に記載の熱可塑性樹脂組成物。

〔１２〕〔１〕～〔１１〕に記載の熱可塑性樹脂組成物からなる成形体。

〔１３〕〔１〕～〔１１〕に記載の熱可塑性樹脂組成物を成形してなる自動車部品。

発明の実施の形態

本発明において、ポリアミド樹脂（Ａ）としては、例えば、ナイロン６、ナイロン４６、ナイロン６６、ナイロン６９、ナイロン６１０、ナイロン６１２、ナイロン１１６、ナイロン４、ナイロン７、ナイロン８、ナイロン１１、ナイロン１２、ナイロン６Ｉ、ナイロン６／６６、ナイロン６Ｔ／６Ｉ、ナイロン６／６Ｔ、ナイロン

66/6T、ポリトリメチルヘキサメチレンテレフタルアミド、ポリビス（4-アミノシクロヘキシル）メタンドデカミド、ポリビス（3-メチル-4-アミノシクロヘキシル）メタンドデカミド、ポリメタキシリレンアジパミド、ナイロン11T、ポリウンデカメチレンヘキサヒドロテレフタルアミド、ポリアミドエラストマー等を挙げることができる。上記において、Iはイソフタル酸成分、Tはテレフタル酸成分を示す。これらのうち、特にナイロン6、ナイロン46、ナイロン66、ナイロン12、ナイロン6T/6I、ナイロン6/6T、ナイロン66/6Tが好ましく用いられる。

本発明におけるポリアミド樹脂（A）は、無機充填材を含む場合は数平均分子量が10,000～20,000の範囲にある。数平均分子量が10,000よりも小さいと、耐衝撃性が低下するので好ましくなく、また数平均分子量が20,000よりも大きくなると、流動性が低下するので好ましくない。

本発明の熱可塑性樹脂組成物においてポリアミド樹脂（A）は、成分（A）～（D）の合計量を100重量部として、20～79.5重量部、好ましくは20～70重量部で用いる。20重量部より少ないと耐薬品性に劣り、79.5重量部より多いと耐衝撃性が低下する。

本発明において、グラフト重合体（B）とは、膨潤度10～80、重量平均粒子径100～600nmからなるゴム状重合体40～80重量%の存在下に芳香族ビニル系単量体90～50重量%、シアン化ビニル系単量体10～50重量%及び上記単量体に共重合性を有するその他のビニル単量体0～30重量%からなる単量体混合物60～20重量%をグラフト重合してなり、アセトン可溶分の数平均分子量が20000～200000の範囲にあるものをいう。

上記グラフト共重合体（B）において、上記ゴム状重合体として

は、共役ジエンゴム、共役ジエンと共重合可能なビニル系単量体との共重合体のような共役ジエン系重合体、または、アクリル酸エステル重合体、アクリル酸エステルと共重合可能なビニル系単量体との共重合体のようなアクリルエステル系重合体、さらに、エチレンープロピレン又はブテン、プロピレンー非共役ジエン共重合体、ポリオルガノシロキサン系重合体等が挙げられる。

ここで、上記共役ジエン系単量体およびアクリル酸エステルと共重合可能なビニル系単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル系単量体、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル系単量体、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタアクリレート等の不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体等を挙げることができる。

従って、上記ゴム状重合体の具体例として、例えば、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ブタジエンースチレン共重合体、ブタジエンーアクリロニトリル共重合体、ブタジエンーメチルメタアクリレート共重合体等が挙げられ、ポリブタジエン、ブタジエンースチレン共重合体が好ましい。

また、アクリル酸エステル重合体のアクリル酸エステルとしては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、ペンチルアクリレート、イソアミルアクリレート、 n -ヘキシルアクリレート、2-メチルペンチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、 n -オクチルアクリレート等が挙げられ、ブチルアクリレート、イソブチルアクリレートが好ましい。

さらに、エチレンープロピレンー非共役ジエン共重合体に含有されるジエンとしては、ジシクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、1,4-ヘプタジエン、1,5-シクロオクタジエン、6-メ

チルー 1, 5-ヘプタジエン、11-エチルー 1, 11-トリデカジエン、5-メチレン-2-ノルボルネン等が挙げられる。

これらのゴム状重合体のうち、1種を単独で、或いは2種以上の複合ゴムとして用いることができる。

本発明によれば、グラフト重合体 (B) は、このようなゴム状重合体に芳香族ビニル系単量体とシアン化ビニル系単量体と、必要に応じて、これらに共重合性を有するその他のビニル単量体をグラフト重合させることによって得ることができる。上記芳香族ビニル系単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、クロロスチレン、ブロモスチレン等を挙げることができ、これらは単独で、又は2種以上の混合物として用いられる。これらのなかでは、特に、スチレンや α -メチルスチレンが好ましく用いられる。他方、シアン化ビニル系単量体としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等を挙げることができ、これらも単独で、又は2種以上の混合物として用いられる。特に、アクリロニトリルが好ましく用いられる。

上記芳香族ビニル系単量体とシアン化ビニル系単量体に共重合性を有するその他のビニル単量体として、例えば、マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、O-クロル-N-フェニルマレイミド等のマレイミド系単量体、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタアクリレート、エチルメタアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等の不飽和カルボン酸エステル系単量体等を挙げることができる。

本発明によれば、このようにして得られるグラフト重合体 (B) において、ゴム状重合体は、10~80、好ましくは、15~50、特に好ましくは、25~45の範囲の膨潤度を有する。膨潤度とは、次のようにして測定、算出された値である。即ち、ラテックス

を凝固、乾燥させた後、約 1 g のポリマーを精秤し、約 50 g のトルエン中に浸漬して、23℃で48時間放置してポリマーを膨潤させ、余分なトルエンをデカンテーションにより除く。膨潤したポリマーを素早く精秤した後、80℃で24時間減圧乾燥する。吸収されたトルエンが蒸発除去されたら、再び精秤し次式により膨潤度を算出する。

$$\text{膨潤度} = \{ (\text{膨潤したポリマー重量}) - (\text{乾燥ポリマー重量}) \} / (\text{乾燥ポリマー重量})$$

本発明によれば、グラフト重合体 (B) の製造に用いる上記ゴム状重合体の膨潤度が 1.0 未満あるいは 80 を超えると、得られる熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃性の低下が著しい。

更に、本発明によれば、グラフト重合体 (B) において、ゴム状重合体の重量平均粒子径は 100 ~ 600 nm の範囲にあることが好ましく、特に、150 ~ 450 nm の範囲にあることが好ましい。本発明によれば、後述するように、種々の方法によって得られた膨潤度と重量平均粒子径のゴム重合体を有するジエン系ゴムラテックス粒子をそのままか、あるいは凝集、肥大化させた後、このように肥大化させたジエン系ゴムラテックス粒子の存在下に、前述したように、芳香族ビニル系単量体とシアン化ビニル系単量体とをグラフト重合させることによって、グラフト重合体を得ることが好ましい。ジエン系ゴムラテックス粒子を凝集肥大化させるには、既によく知られているように、機械的に凝集させてもよく、また、ラテックスに酸性物質を加えてもよい。

更に、本発明においては、グラフト重合体 (B) のアセトン可溶分の数平均分子量は、20,000 ~ 200,000 の範囲である。グラフト重合体のアセトン可溶分の数平均分子量が 20,000 よりも小さいときは、得られる熱可塑性樹脂組成物が耐衝撃強度に

劣り、他方、200,000を越えるときは、得られる熱可塑性樹脂組成物が流動性に劣る。本発明においては、グラフト重合体のアセトン可溶分の数平均分子量は、好ましくは、20,000～100,000の範囲にあり、特に好ましくは、20,000～60,000の範囲にある。

本発明において、このようなグラフト重合体を製造する方法は、特に制限されるものではなく、従来より知られている方法によればよく、従って、例えば、乳化重合法、懸濁重合法、塊状重合法、溶液重合法又はこれらの組み合わせを適宜に用いることができる。

本発明の熱可塑性樹脂組成物においてグラフト重合体(B)は、成分(A)～(D)の合計量を100重量部として、20～79.5重量部、好ましくは20～70重量部で用いる。20重量部より少ないと耐衝撃性が低下し、79.5重量部より多いと流動性が低下する。

本発明において、不飽和カルボン酸変性共重合体(C)とは、不飽和カルボン酸単量体0.05～20重量%、好ましくは、0.5～10重量%、特に好ましくは、0.8～7重量%と芳香族ビニル系単量体89.95～50重量%、好ましくは、89.5～55重量%、特に好ましくは、84.2～60重量%とシアニ化ビニル系単量体10～49.95重量%、好ましくは、10～44.5重量%、特に好ましくは、15～39.2重量%を共重合してなる数平均分子量22,000～60,000、好ましくは25,000～60,000の共重合体である。

上記不飽和カルボン酸変性共重合体(C)を形成する不飽和カルボン酸単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等が挙げられ、これらは単独で、又は2種以上の混合物として用いられる。これらのなかでは、特に、メタクリ

ル酸が好ましく用いられる。芳香族ビニル系単量体とシアン化ビニル系単量体としては、前記グラフト重合体（B）の製造に用いたものと同じものを用いることができる。

本発明によれば、不飽和カルボン酸変性共重合体（C）を構成する芳香族ビニル系単量体の一部をこれに共重合可能な他のビニル系単量体、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、メチルメタアクリレート、エチルメタアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等の不飽和カルボン酸エステル系単量体等に置き換えることができる。

本発明によれば、得られる樹脂組成物が耐衝撃性と流動性のバランスに優れるように、不飽和カルボン酸変性共重合体は、数平均分子量が22,000～60,000の範囲にあることが必要である。不飽和カルボン酸変性共重合体（C）の数平均分子量が22,000よりも小さいときは、得られる樹脂組成物が耐薬品性や塗装性に劣り、他方、60,000を越えるときは、得られる樹脂組成物が流動性に劣ることとなる。ここに、不飽和カルボン酸変性共重合体（C）の数平均分子量は、この共重合体をテトラヒドロフランに溶解させ、GPC法（ゲル浸透クロマトグラフ法）によって測定した分子量である。

また、不飽和カルボン酸変性共重合体（C）において、不飽和カルボン酸単量体の量が0.05重量%未満であるときは、この共重合体が樹脂組成物への相溶性に劣るので、得られる樹脂組成物が耐衝撃性と塗装性において劣り、他方、20重量%を越えるときは、得られる樹脂組成物の流動性の低下が著しい。

不飽和カルボン酸変性共重合体（C）は、本発明による熱可塑性樹脂組成物の成分（A）～（D）の合計を100重量部として、0.5～60重量部、好ましくは、1～35重量部の範囲で含まれる

。不飽和カルボン酸変性共重合体（C）の量が0.5重量部よりも少ないときは、樹脂組成物に均一に分散されず、得られる樹脂組成物が耐衝撃性と塗装性に劣り、他方、60重量部を越えるときは、得られる樹脂組成物が流動性に劣る。

本発明によれば、このように、数平均分子量が22,000～60,000の範囲にあると共に、不飽和カルボン酸単量体が0.05～20重量%の範囲にある不飽和カルボン酸変性共重合体（C）を樹脂組成物に適正な範囲で配合することによって、ポリアミド樹脂とスチレン系樹脂との相溶性を優れたものとし、更に、耐衝撃性と流動性のバランスに優れ、特に、低温での耐衝撃強度に優れた熱可塑性樹脂組成物を得ることができる。

不飽和カルボン酸変性共重合体（C）も、その製造方法において、何ら制限されるものではなく、従来より知られている適宜の方法、例えば、乳化重合法、塊状重合法、懸濁重合法、溶液重合法等によって得ることができる。よく知られているように、このような不飽和カルボン酸変性共重合体（C）の数平均分子量は、重合温度や用いる単量体の添加方法、用いる開始剤や、例えば、t-ブチルメルカプタン等のような重合連鎖移動剤の種類や量によって任意に調整することができる。

本発明において、共重合体（D）とは、芳香族ビニル系単量体90～50重量%、シアン化ビニル系単量体10～50重量%及びこれらに共重合性を有するその他のビニル単量体0～60重量%を共重合してなる共重合体である。好ましくは、共重合体（D）は、芳香族ビニル系単量体90～55重量%、シアン化ビニル系単量体10～45重量%及びこれらに共重合性を有するその他のビニル単量体0～10重量%を共重合してなる共重合体である。

上記芳香族ビニル系単量体及びシアン化ビニル系単量体としては

、前記グラフト重合体（B）の製造に用いたものと同様のものが用いられる。また、上記共重合性を有するその他のビニル単量体として、例えば、マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、O-クロール-N-フェニルマレイミド等のマレイミド系単量体、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタアクリレート、エチルメタアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等の不飽和カルボン酸エステル系単量体等が用いられる。

本発明において、この共重合体（D）は、その重量平均分子量において、何ら限定されるものではないが、通常、50,000～250,000の範囲であり、好ましくは、55,000～200,000の範囲である。このような共重合体（D）は、従来より知られている乳化重合法、塊状重合法、懸濁重合法、溶液重合法等、適宜の方法によって得ることができる。

本発明の熱可塑性樹脂組成物において共重合体（D）は、成分（A）～（D）の合計量を100重量部として、0～50重量部、好ましくは1～35重量部で用いる。50重量部より多いと耐衝撃性が低下する。

本発明による熱可塑性樹脂組成物は、上記のように、ポリアミド樹脂（A）20～79.5重量部、グラフト重合体（B）20～79.5重量部、不飽和カルボン酸変性共重合体（C）0.5～60重量部、共重合体（D）0～50重量部（そして、成分（A）～（D）の合計は100重量部とする）からなり、いずれかの成分がこの範囲から外れると、所期の特性を有する熱可塑性樹脂組成物が得られない。

この組成範囲は、大略、ポリアミド樹脂（A）100重量部、グラフト重合体（B）30～300重量部、不飽和カルボン酸変性共

重合体 (C) 1 ~ 250 重量部、共重合体 (D) 0 ~ 120 重量部、好ましくはポリアミド樹脂 (A) 100 重量部、グラフト重合体 (B) 30 ~ 150 重量部、不飽和カルボン酸変性共重合体 (C) 1 ~ 120 重量部、共重合体 (D) 0 ~ 120 重量部、さらに好ましくは、ポリアミド樹脂 (A) 100 重量部、グラフト重合体 (B) 35 ~ 130 重量部、不飽和カルボン酸変性共重合体 (C) 2 ~ 110 重量部、共重合体 (D) 0 ~ 100 重量部として表すこともできる。

さらに、本発明によれば、得られる熱可塑性樹脂組成物の物性のバランスの観点から、樹脂組成物全体に占めるゴム状重合体の含有量は 8 ~ 40 重量% の範囲であることが好ましく、特に 10 ~ 25 重量% の範囲であることが好ましい。

本発明の 1 つの好ましい態様で使用する無機充填材 (E) としては、繊維状または非繊維状の無機充填材を挙げることができ、その具体例としては、ガラス繊維、炭素繊維、チタン酸カリウムウイスカ、酸化亜鉛ウイスカ、硼酸アルミニウムウイスカ、アラミド繊維、アルミナ繊維、炭化珪素繊維、セラミック繊維、アスベスト繊維、石コウ繊維、金属繊維などの繊維状充填材、ワラステナイト、ゼオライト、セリサイト、カオリン、マイカ、クレー、パイロフィライト、ベントナイト、モンモリロナイト、アスベスト、タルク、アルミノシリケートなどの珪酸塩、アルミナ、酸化珪素、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化鉄などの金属酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイトなどの炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの硫酸塩、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウムなどの水酸化物、ガラスビーズ、セラミックビーズ、窒化ホウ素、炭化珪素およびシリカなどの非繊維状充填材が挙げられ、これらは中空形状であってもよ

く、さらにはこれら無機充填材を２種類以上併用することも可能である。また、これら充填材をイソシアネート系化合物、アクリル系化合物、有機シラン系化合物、有機チタネート系化合物、有機ボラン系化合物、エポキシ化合物などのカップリング剤で予備処理して使用することは、より優れた機械的強度を得る意味において好ましい。

これら無機充填材のなかで、耐熱性を向上させるために好ましく用いられるのは炭素繊維、ガラス繊維等の繊維状充填材である。

繊維状充填材としては、繊維径が $0.01 \sim 20 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.03 \sim 15 \mu\text{m}$ であり、繊維カット長は $0.5 \sim 10 \text{mm}$ 、好ましくは $0.7 \sim 6 \text{mm}$ である。

本発明で使用される無機充填材（E）の使用量は、上記（A）、（B）、（C）及び（D）からなる熱可塑性樹脂100重量部に対し、 $0.05 \sim 150$ 重量部である。 0.05 重量部より少ないと機械的強度及び耐熱性の向上効果が小さく、 150 重量部より多くなると、成形性や表面状態が悪くなり好ましくない。無機充填材（E）として、繊維状充填材を用いる場合には、 $5 \sim 100$ 重量部の範囲が好ましい。

また、本発明の無機充填材（E）として、層状珪酸塩を用いてもよい。層状珪酸塩を用いると、少量の添加で機械的強度及び耐熱性の向上効果が得られるため、流動性や表面性が改善される。

層状珪酸塩の使用量は、前記熱可塑性樹脂100重量部に対して $0.05 \sim 30$ 重量部、特に $0.1 \sim 10$ 重量部が好ましい。層状珪酸塩の割合が 0.05 重量部未満のときには、機械的強度及び耐熱性の向上効果が小さく、 30 重量部を超えると流動性が極端に低下し、成形性が低下するので好ましくない。

層状珪酸塩としては、珪酸マグネシウムまたは珪酸アルミニウム

の層で構成される層状フィロ珪酸塩等を挙げることができる。

層状フィロ珪酸塩の具体例としては、モンモリロナイト、サポナイト、パイデライト、ノントロナイト、ヘクトライト、ステイブンサイト等のスメクタイト系粘土鉱物やバーミキュライト、ハロサイトなどを挙げることができる。これらは天然物でも、合成物でもよい。これらのなかでもモンモリロナイトが好ましい。

前記層状珪酸塩は、上記（A）、（B）、（C）及び（D）からなる熱可塑性樹脂全体に分散していても、また少なくとも一種の樹脂に分散していてもよいが、樹脂中に均一に分散された状態であることが望ましい。

層状珪酸塩が均一に分散された状態とは、一辺の長さが0.002～1 μm で、厚さが6～20 Åの層状珪酸塩が樹脂中に分散させた際、それぞれが平均20 Å以上の層間距離を保ち、均一に分散されていることである。ここで層間距離とは層状珪酸塩の平板の重心間距離を言い、均一に分散するとは、層状珪酸塩の平板が、平均的に5層以下で重なった多層物が平行に、またはランダムに、もしくは平行とランダムに混在した状態で、その50重量%以上が、好ましくは70重量%以上が局所的な塊を形成することなく分散する状態を言う。

層状珪酸塩が多層状粘土鉱物である場合には、ジオクタデシルアミン、フェニレンジアミンのようなアミン、4-アミノ-n-酪酸、12-アミノドデカン酸のようなアミノ酸またはε-カプロラクタムのようなラクタム類の膨潤化剤と接触させて、予め層間を拡げて層間にモノマーを取り込みやすくした後、重合して均一に分散させることもできる。また、膨潤化剤を用い、予め層間を20 Å以上に拡げて、これを樹脂と熔融混合して均一に分散させる方法によってもよい。

本発明による熱可塑性樹脂組成物は、上述したように、ポリアミド樹脂（A）79.5～20重量部、好ましくは、70～20重量部、グラフト重合体（B）20～79.5重量部、好ましくは、20～70重量部、不飽和カルボン酸変性共重合体（C）0.5～60重量部、好ましくは、1～35重量部、及び共重合体（D）0～50重量部、好ましくは、1～35重量部（但し、（A）、（B）、（C）及び（D）の合計を100重量部とする。）からなる熱可塑性樹脂100重量部、並びに無機充填材（E）0.05～150重量部からなり、いずれかの成分がこの範囲を外れるときは、所期の特性を有する熱可塑性樹脂を得ることができない。特に、本発明によれば、得られる熱可塑性樹脂組成物の物性のバランスの観点から、樹脂組成物全体に占めるゴム状重合体の含有量は、8～40重量%の範囲であることが好ましい。

本発明による熱可塑性樹脂組成物は、上述したポリアミド樹脂（A）、グラフト重合体（B）、不飽和カルボン酸変性共重合体（C）、共重合体（D）及び必要に応じてさらに無機充填材（E）を均一に熔融混合することによって得ることができるが、その混合の順序は何ら限定されるものではない。従って、例えば、すべての成分を一括して同時に混合してもよく、また、例えば、いずれかの2成分を先ず、予備的に混合した後、これに残余の成分を加えて、混合してもよい。このような各成分の混合物の熔融混合に際しては、押出機、バンパリーミキサー、ロールミル等を用いることができる。

また、必要に応じて、上記成分にポリエチレン、ポリプロピレン等の α -オレフィンやその α -オレフィン共重合体、ポリスチレン、ハイインパクトスチレン等のスチレン系樹脂、ポリカーボネート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリメチルメタアクリレート、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニ

レンスルフィド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン等の他の熱可塑性樹脂、更には、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、帯電防止剤、滑剤、染料、顔料、可塑剤、難燃剤、離型剤等の種々の添加剤を添加することができる。

また、本発明においては、前記熱可塑性樹脂組成物を成形することにより、成形体を得られる。成形方法としては、一般に用いられる成形方法、例えば、射出成形、押出成形、ブロー成形、真空成形、プレス成形などを用いることができる。特に射出成形または押出成形が好ましく用いられる。なお、このようにして得られた成形品に塗装、蒸着、接着などの二次加工を施すこともできる。

本発明における成形体は、耐衝撃性、耐熱性、耐薬品性、塗装性に優れており、電気・電子部品、機械部品や自動車用機能部品、自動車用内装部品、自動車用外装部品等の自動車部品として用いることができ、特に自動車部品に好適に用いられる。

自動車用内装部品としては、レジスターブレード、ウオッシャーレバー、ウインドレギュレーターハンドル、ウインドレギュレーターハンドルのノブ、パッシングライトレバー、サンバイザーブラケット、シフトノブ、ドアトリム、アームレスト、インストルメントパネル、コンソールボックス、ステアリングホイール、バックミラーハウジング、ドアインナーパネル、エアダクトパネル、ウインドモールファスナー、スピードケーブルライナー、ベルトロックイストライカー、ヘッドレストロッドホルダーなどの内装部品が挙げられる。

自動車外装部品としては、フロントカウル、リアカウル、サイドカバー等の二輪自動車用部品や、バンパー、バンパーコーナー、バンパースカートラジエーターグリル、フォグランプリフレクイター

、フード、フェンダー、ドアパネル、サイドミラーハウジング、センターピラー、エアーアウトレットルーバー、ホイール、ホイールキャップ、エンブレム、外装用トリム・モール、スライドルーフ、テールランプリムなどの四輪自動車用部品が挙げられる。

実施例

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。部及び%は重量基準である。

〔熱可塑性樹脂組成物（１）〕

参考例 1

（ゴム状重合体の製造）

耐圧容器に 1， 3 -ブタジエン 100 部、 t -ドデシルメルカプタン 0.3 部、過硫酸カリウム 0.25 部、オレイン酸カリウム 2.5 部、水酸化カリウム 0.1 部及び純水 170 部を仕込み、65℃に昇温した後、重合を開始した。重合を 20 時間で終了させて得られたジエン系ゴムラテックス（b -（1））は、固形分 37 %、重量平均粒子径 65 nm、膨潤度 20 であった。重合を 12 時間で終了させたジエン系ゴムラテックス（b -（2））は、固形分 25 %、重量平均粒子径 50 nm、膨潤度 40 であった。ゴム状重合体の膨潤度は、前述したようにして求めた。

（ゴム状重合体の凝集、肥大化）

上記ジエン系ゴムラテックス（b -（1））を機械凝集して、膨潤度 36、重量平均粒子径 300 nm のゴム状重合体を含む肥大化ジエン系ゴムラテックス（b -1）を得た。また、別に、上記ジエン系ゴムラテックス（b -（2））100 重量部に酢酸 0.1 部を加え、10 分間攪拌混合した後、10 %水酸化カリウム水溶液 10

部を加えて、固形分 34%、膨潤度 41、重量平均粒子径 300 nm の肥大化ジエン系ゴムラテックス (b-2) を得た。

(グラフト重合体 B の製造)

ステンレス容器に上記肥大化ジエン系ゴムラテックス (b-1) 65 部 (固形分)、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 1.5 部及び過硫酸カリウム 0.3 部を仕込み、65℃に昇温した後、スチレン 24.5 部及びアクリロニトリル 10.5 部からなる単量体混合物を 5 時間にわたって連続的に加えて、グラフト重合体ラテックスを得た。このグラフト重合体ラテックス 100 重量部 (固形分) 当たりにフェノール系酸化防止剤 1 部とホスファイト系酸化防止剤 2 部を加えた後、硫酸マグネシウムを用いて凝固、脱水、乾燥して、グラフト重合体 B-1 を得た。このグラフト重合体 B-1 におけるゴム状重合体の膨潤度は 36、重量平均粒子径は 320 nm、ゴム状重合体の含量は 65%、アセトン可溶分の数平均分子量は 22000 であった。

次に、肥大化ジエン系ゴムラテックス (b-2) 50 部 (固形分)、開始剤としてクメンハイドロパーオキサイドを用いると共に還元剤として硫酸第一鉄を用いるレドックス触媒系によって、重合温度を 50℃とし、スチレン 38.5 部とアクリロニトリル 11.5 部からなる単量体混合物を全量初期に加えた以外は、グラフト重合体 B-1 と同様にして、グラフト重合体 B-2 を得た。このグラフト重合体 B-2 におけるゴム状重合体の膨潤度は 41、重量平均粒子径は 290 nm、ゴム状重合体の含量は 50%、アセトン可溶分の数平均分子量は 49000 であった。

グラフト重合体 B-3 の製造

ポリブチルアクリレート 45 部 (固形分として) の存在下、スチレン 40 部、アクリロニトリル 15 部を反応させたこと以外は、グ

ラフト重合体 B-1 と同様にしてグラフト重合体 B-3 を得た。このグラフト重合体 B-3 におけるゴム状重合体の膨潤度は 43、重量平均粒子径は、170 nm、ゴム状重合体の含有量は 45%、アセトン可溶分の数平均分子量は、50000 であった。

グラフト重合体 B-4 の製造

エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体ゴムラテックス（エチレン：プロピレン：非共役ジエン（5-エチレン-2-ノルボルネン）70部（固形分として）の存在下、スチレン21部、アクリロニトリル9部を反応させたこと以外は、グラフト重合体 B-1 と同様にしてグラフト共重合体 B-4 を得た。このグラフト重合体 B-4 におけるゴム状重合体の膨潤度は 24、重量平均粒子径は、470 nm、ゴム状重合体の含有量は 70%、アセトン可溶分の数平均分子量は、24000 であった。

（不飽和カルボン酸変性共重合体 C の製造）

ステンレス容器に純水 200 部、過硫酸カリウム 0.3 部及びドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 2 部を仕込み、攪拌下に 65℃ に昇温した。スチレン 74 部、アクリロニトリル 25 部、メタクリル酸 1 部及び t-ドデシルメルカプタン 0.5 部からなる単量体混合物を 5 時間にわたって連続的に加えた後、反応系の温度を 70℃ に昇温し、この温度で 1 時間熟成して重合を完結した。その後、塩化カルシウムを用いて塩析、脱水、乾燥して、不飽和カルボン酸変性共重合体 C-1 を得た。得られた不飽和カルボン酸、即ち、メタクリル酸変性共重合体 C-1 の数平均分子量は 50000 であった。

上記メタクリル酸変性共重合体 C-1 の製造において、単量体混合物として、スチレン 73 部、アクリロニトリル 24 部、メタクリル酸 3 部及び t-ドデシルメルカプタン 0.5 部からなる単量体混

合物を用いた以外は、上記と同様にして、メタクリル酸変性共重合体 C-2 を得た。得られたメタクリル酸変性共重合体 C-2 の数平均分子量は 44000 であった。

上記メタクリル酸変性共重合体 C-2 の製造において、単量体混合物として、スチレン 73 部、アクリロニトリル 24 部、メタクリル酸 3 部及び t-ドデシルメルカプタン 1 部からなる単量体混合物を用いた以外は、上記と同様にしてメタクリル酸変性共重合体 C-3 を得た。得られたメタクリル酸変性共重合体 C-3 の数平均分子量は 26000 であった。

前記メタクリル酸変性共重合体 C-1 の製造において、スチレン 72 部、アクリロニトリル 23 部、メタクリル酸 5 部及び t-ドデシルメルカプタン 0.5 部からなる単量体混合物を用いた以外は、上記と同様にして、メタクリル酸変性共重合体 C-4 を得た。得られたメタクリル酸変性共重合体 C-4 の数平均分子量は 46000 であった。

更に、上記メタクリル酸変性共重合体 C-2 の製造において、スチレン 73 部、アクリロニトリル 24 部、メタクリル酸 3 部及び t-ドデシルメルカプタン 1.6 部からなる単量体混合物を用いた以外は、上記と同様にして、メタクリル酸変性共重合体 C-5 を得た。得られたメタクリル酸変性共重合体 C-5 の数平均分子量は 20000 であった。

(共重合体 D の製造)

耐圧容器に純水 200 部及び過硫酸カリウム 0.3 部を仕込み、攪拌下に 65℃ に昇温した。スチレン 70 部、アクリロニトリル 30 部及び t-ドデシルメルカプタン 0.3 部からなる単量体混合物とドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 2 部を含む乳化剤水溶液 30 部をそれぞれ 5 時間にわたって連続的に加えた後、反応系を 7

0℃に昇温し、この温度で3時間熟成して重合を完結した。その後、塩化カルシウムを用いて、塩析、脱水、乾燥して、共重合体D-1を得た。得られた共重合体D-1の数平均分子量は89000であった。

上記共重合体D-1の製造において、t-ドデシルメルカプタン1.2部を用いた以外は、上記と同様にして、共重合体D-2を得た。得られた共重合体D-2の数平均分子量は60000であった。

実施例1～15、比較例1及び2

ポリアミド樹脂A-2（宇部興産（株）製ナイロン6（1013B：数平均分子量13000））、ポリアミド樹脂A-4（宇部興産（株）製ナイロン6（1022B：数平均分子量22000））、グラフト共重合体B、不飽和カルボン酸変性共重合体C及び共重合体Dを表1に示す割合で混合し、30mm二軸押出機を用いて250℃で熔融混合し、ペレットとした後、射出成形し、試験片としての熱可塑性樹脂組成物を調製して、それらの物性を評価した。結果を表1に示す。但し、表中、樹脂組成物の各成分の括弧内の数値は、ポリアミド樹脂を100重量部としたときの各成分の重量部数である。

（耐衝撃性）

A S T M D-256に準拠。1／8インチ、23℃。

（流動性）

キャピログラフ（（株）東洋精機製作所製キャピログラフIC）を用いて、温度260℃にて剪断速度1000 sec⁻¹のときの熔融粘度（Pa・s）を流動性の指標として測定した。

（耐熱性）

A S T M D-648に準拠。1／4インチ、1.82MPa荷

重。

(曲げ弾性率)

A S T M D - 7 9 0 に準拠。

(耐薬品性)

射出成形にて作製した短冊状試験片 (150×10×2 mm) をベンディングフォーム法試験治具に沿わせて固定した後、試験片に薬液 (フタル酸 2-エチルヘキシル) を塗布し、23℃の環境下で48時間放置した後、その外観の変化を目視にて観察した。外観に変化がないときを○、変化が少しあるときを△とした。

(塗装性)

J I S K - 5 4 0 0 に準拠した。即ち、平板状の試験片 (160 mm×60 mm、肉厚 2.5 mm) の表面に常温、相対湿度 80% の環境下に 2 液型ウレタン系塗料 (関西ペイント (株) 製ウレタン P G 6 0) をスプレー塗装し、120時間経過後の塗膜の密着試験を行った。1 mm 角の罫目 (100 個、n = 2) に剥がれのなきときを○とし、剥がれがあったときを×とした。

(ゴム状重合体の粒子径)

スペクトロニック 21D (M i l t o n R o y 製) にて 546 nm の波長で重量平均粒子径を測定。

表 1 において、A-2 はポリアミド樹脂 (宇部興産 (株) 製ナイロン 6 (1013B))、A-4 はポリアミド樹脂 (宇部興産 (株) 製ナイロン 6 (1022B))、B-1 は、膨潤度 36、重量平均粒子径 320 nm のゴム状重合体を 65% 含有し、スチレン/アクリロニトリル重量比 70/30、アセトン可溶分の数平均分子量 22000 のグラフト重合体、B-2 は、膨潤度 41、重量平均粒子径 290 nm のゴム状重合体を 50% 含有し、スチレン/アクリロニトリル重量比 77/23、アセトン可溶分の数平均分子量 49

000のグラフト重合体、B-3は、膨潤度43、重量平均粒子径170nmのゴム状重合体を45%含有し、スチレン/アクリロニトリル重量比73/27、アセトン可溶分の数平均分子量50000のグラフト重合体、B-4は、膨潤度24、重量平均粒子径470nmのゴム状重合体を70%含有し、スチレン/アクリロニトリル重量比70/30、アセトン可溶分の数平均分子量24000のグラフト重合体、C-1は、メタクリル酸含有量1.0%、数平均分子量50000のメタクリル酸変性共重合体、C-2は、メタクリル酸含有量3.0%、数平均分子量44000のメタクリル酸変性共重合体、C-3は、メタクリル酸含有量3.0%、数平均分子量26000のメタクリル酸変性共重合体、C-4は、メタクリル酸含有量5.0%、数平均分子量46000のメタクリル酸変性共重合体、C-5は、メタクリル酸含有量3.0%、数平均分子量20000のメタクリル酸変性共重合体、D-1は、アクリロニトリル/スチレン重量比32/68、重量平均分子量89000の共重合体、D-2は、アクリロニトリル/スチレン重量比24/76、重量平均分子量60000の共重合体である。

比較例1による熱可塑性樹脂組成物は、不飽和カルボン酸変性共重合体を含有しておらず、耐衝撃性、流動性、塗装性等に劣っている。これに対して、実施例1～15による熱可塑性樹脂組成物はいずれも、耐衝撃性にすぐれているのみならず、耐衝撃性と流動性のバランスにすぐれている。また、比較例2による熱可塑性樹脂組成物は、用いた不飽和カルボン酸変性共重合体の数平均分子量が20000であるので、実施例1及び2による熱可塑性樹脂組成物と比較して明らかなように、耐薬品性や塗装性に劣っている。

表 1

	実施例 -1	実施例 -2	実施例 -3	実施例 -4	実施例 -5	実施例 -6	実施例 -7	実施例 -8	実施例 -9	実施例 -10	実施例 -11	実施例 -12	実施例 -13	実施例 -14	実施例 -15	比較例 -1	比較例 -2
A-2	30(100)	30(100)	30(100)	30(100)	30(100)	60(100)	60(100)	60(100)	60(100)	60(100)	30(100)	30(100)	60(100)	30(100)	60(100)	40(100)	30(100)
A-4		29(97)															
B-1	38(127)		38(127)	38(127)	38(127)	25(42)	25(42)	25(42)	25(42)	25(42)	38(127)	42(140)	33(55)			35(88)	38(127)
B-2																	
B-3																	
B-4														27(90)	21(35)		
C-1	12(40)	12(40)	32(107)		24(80)	10(17)				15(25)	12(40)						
C-2																	
C-3							2(3)	5(8)	10(17)			5(17)	5(8)	5(17)	5(8)		12(40)
C-4				12(40)													
C-5																	
D-1	20(67)	29(97)		20(67)	8(27)	5(8)	13(22)	10(17)	5(8)		20(67)	23(77)	2(3)	38(127)	14(23)	25(63)	20(67)
D-2																	
R.C. [%]	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	19.0	19.0	15.0	19.0	15.0	17.5	19.0
74° 1/8" RT [J/m]	876	824	820	780	850	100	153	1084	1137	850	660	152	149	140	135	90	459
衝撃値 1/8" -30°C [J/m]	341	485	97	250	300	46	45	54	118	93	97	65	40	61	37	35	67
流動性 1000 sec ⁻¹	354	289	323	388	398	194	187	218	272	398	303	238	232	255	229	100	285
曲げ 弾性率 [MPa]	1,750	1,850	1,600	1,800	2,000	1,700	1,750	1,800	1,800	2,200	1,700	2,215	2,088	2,219	2,090	2,000	1,700
面熱性 [°C]	88	90	88	86	87	78	72	74	77	68	90	90	76	93	79	79	91
耐薬品性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
塗装性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×

〔熱可塑性樹脂組成物（２）〕

以下の実施例１６～２８における成形品の物性測定は次のように行った。

（流動性）

ASTM D-1238に準じ、250℃、荷重5kgfの条件でメルトフローレート（MFR）を測定した。単位はg/10minである。

（曲げ弾性率）

ASTM D-790に準拠。形状：厚み＝1/8インチ

（耐衝撃性）

ASTM D-256に準じ、Izod衝撃強度を測定した。厚み＝1/4インチ、温度＝23℃

（耐熱性）

ASTM D-648に準拠。厚み＝1/4インチ、荷重4.6MPa及び18.2MPaでの熱変形温度を測定した。

〔使用した樹脂等〕

（Ａ）ポリアミド樹脂

A-1：ポリアミド6（宇部興産（株）製1011FB：数平均分子量11000）

A-2：ポリアミド6（宇部興産（株）製1013B：数平均分子量13000）

A-3：ポリアミド6（宇部興産（株）製1015B：数平均分子量15000）

A-5：ポリアミド6（宇部興産（株）製1015C2：数平均分子量15000、ポリアミド樹脂100重量部に対してモンモリロナイト2.0重量部含有）

このポリアミド樹脂A-5は、層状珪酸塩の一単位の厚みが平均

的に9.5Åで一辺の平均長さが約0.1μmのモンモリロナイトを膨潤化剤として1,2-アミノドデカン酸を用いて予め層間を拡げて層間にモノマーを取り込みやすくした後、ε-カプロラクタムを重合することにより、ポリアミド中にモンモリロナイトを均一に分散させて製造した。なお、この材料をX線回折により層間距離を測定したところ、100Å以上であった。

(B) グラフト重合体

B-1：膨潤度36、重量平均粒子径320nmのゴム状重合体を65%含有、スチレン／アクリロニトリル重量比70／30、アセトン可溶分の数平均分子量22000

(C) メタクリル酸変性共重合体

C-4：メタクリル酸含有量5.0%、数平均分子量46000

(D) 共重合体

D-2：アクリロニトリル／スチレン重量比24／76、重量平均分子量60000

(E) 無機充填材

E-1：カーボン繊維（繊維長＝6mm、繊維径＝7μm）

E-2：ガラス繊維（繊維長＝3mm、繊維径＝10μm）

E-3：モンモリロナイト（厚み9.5Å、一辺の長さ0.1μm）

なお、グラフト重合体（B-1）、メタクリル酸変性共重合体（C-4）、共重合体（D-1）は参考例1と同様にして製造した。
実施例16～28

ポリアミド樹脂A、グラフト共重合体B、不飽和カルボン酸変性共重合体C、共重合体D及び無機充填材Eを表2に示す割合で混合し、30mm二軸押出機を用いて250℃で熔融混合し、ペレットとした後、射出成形し、試験片としての熱可塑性樹脂組成物を調製して、それらの物性を評価した。結果を表2に示す。

表 2

表 2

		実施例													
		16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	
樹脂組成物															
A-1	wt%	55			55	55	55		55	55	55	55	55		
A-2	wt%		55												
A-3	wt%			55										55	
A-5*	wt%							(55)							
B-1	wt%	25	25	25	23	23	25	25	23	21	21	21	25	25	
C-4	wt%	4	4	4	4	4	4	4	4	4	6	2	4	4	
D-2	wt%	16	16	16	18	18	16	16	18	20	18	22	16	16	
E-1	wt%	5	5	5					5	5	5	5			
E-2	wt%				10	20	20								
E-3	wt%							(1.1)							
材料物性															
MFR	g/10min	35	25	15	34	30	26	31	41	45	37	60	74	36	
曲げ弾性率	GPa	4.3	4.3	4.3	3.5	5.0	5.2	2.7	4.3	4.5	4.5	4.6	2.2	2.3	
Izod衝撃強度	J/m	84	82	80	78	108	113	62	67	61	68	55	112	106	
熱変形温度(4.6MPa)	℃	207						140							
熱変形温度(18.2MPa)	℃	127	124	125	123	171	164	93	127	143	136	150	83	81	

* ポリアミド A-5 については、樹脂成分とモンモリロナイト (E-3) の割合を別々に記載。

産業上の利用可能性

以上のように、本発明による熱可塑性樹脂組成物は、ポリアミド樹脂とゴム強化スチレン系樹脂と相溶化剤としての不飽和カルボン酸変性共重合体と、必要に応じて、芳香族ビニル系単量体ーシアン化ビニル系単量体共重合体と、さらに必要に応じては無機充填材とからなり、特に、所定範囲の数平均分子量のポリアミド樹脂、アセトン可溶分が所定範囲の数平均分子量のゴム強化スチレン系樹脂、所定範囲の数平均分子量の不飽和カルボン酸変性共重合体を用いることによって、耐衝撃性と流動性のバランスに優れ、更に、耐熱性、耐薬品性、塗装性にも優れている。

したがって、本発明の熱可塑性樹脂組成物からなる成形体は、電気・電子部品、機械部品や自動車用機能部品、自動車用内装部品、自動車用外装部品等の自動車部品として用いることができ、特に自動車外装部品に好適に用いられる。

請 求 の 範 囲

1. 熱可塑性樹脂組成物であって、下記成分を含む：

(A) 20～79.5重量部のポリアミド樹脂；

(B) 20～79.5重量部のグラフト重合体、

該グラフト重合体は、

(a)膨潤度10～80及び重量平均粒子径100～600 nmのゴム状重合体40～80重量%の存在下に、

(b)(i)芳香族ビニル系単量体50～90重量%、

(ii)シアン化ビニル系単量体10～50重量%、及び

(iii)上記単量体に共重合性を有するその他のビニル単量体0～30重量%

からなる単量体混合物20～60重量%をグラフト重合してなり、

アセトン可溶分の数平均分子量が20,000～200,000である；

(C) 0.5～60重量部の不飽和カルボン酸変性重合体、

該不飽和カルボン酸変性重合体は、不飽和カルボン酸単量体0.05～20重量%、芳香族ビニル系単量体50～89.95重量%及びシアン化ビニル系単量体10～49.95重量%を共重合してなり、数平均分子量22,000～60,000である；及び

(D) 0～50重量部の共重合体、

該共重合体は、芳香族ビニル単量体50～90重量%、シアン化ビニル系単量体10～50重量%及び上記単量体と共重合性を有するその他のビニル系単量体0～60重量%を共重合してなる；

ここに、成分 (A) ~ (D) の合計量は 100 重量部である。

2. 熱可塑性樹脂組成物であって、下記成分を含む：

(A) 20 ~ 79.5 重量部のポリアミド樹脂；

(B) 20 ~ 79.5 重量部のグラフト重合体、

該グラフト重合体は、

(a) 膨潤度 10 ~ 80 及び重量平均粒子径 100 ~ 600 nm のゴム状重合体 40 ~ 80 重量% の存在下に、

(b)(i) 芳香族ビニル系単量体 50 ~ 90 重量%、

(ii) シアン化ビニル系単量体 10 ~ 50 重量%、及び

(iii) 上記単量体に共重合性を有するその他のビニル単量体 0 ~ 30 重量%

からなる単量体混合物 20 ~ 60 重量% をグラフト重合してなり、

アセトン可溶分の数平均分子量が 20,000 ~ 200,000 である；

(C) 0.5 ~ 60 重量部の不飽和カルボン酸変性重合体、

該不飽和カルボン酸変性重合体は、不飽和カルボン酸単量体 0.05 ~ 20 重量%、芳香族ビニル系単量体 50 ~ 89.95 重量% 及びシアン化ビニル系単量体 10 ~ 49.95 重量% を共重合してなり、数平均分子量 22,000 ~ 60,000 である；及び

(D) 0 ~ 50 重量部の共重合体、

該共重合体は、芳香族ビニル単量体 50 ~ 90 重量%、シアン化ビニル系単量体 10 ~ 50 重量% 及び上記単量体と共重合性を有するその他のビニル系単量体 0 ~ 60 重量% を共重合してなる；

ここに、成分 (A) ~ (D) の合計量は 100 重量部である；及び

(E) 無機充填材 0.05 ~ 150 重量部。

3. ポリアミド樹脂の数平均分子量が 10,000 ~ 20,000 の範囲内である請求項 2 記載の熱可塑性樹脂組成物。

4. グラフト重合体がゴム状重合体の存在下にスチレンとアクリロニトリルとをグラフト重合してなるものである請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

5. 不飽和カルボン酸変性共重合体における不飽和カルボン酸単量体の量が 0.5 ~ 10 重量%である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

6. 不飽和カルボン酸変性共重合体における不飽和カルボン酸単量体の量が 0.8 ~ 7 重量%である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

7. 不飽和カルボン酸変性共重合体における不飽和カルボン酸がメタクリル酸である請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

8. 不飽和カルボン酸変性共重合体がメタクリル酸とスチレンとアクリロニトリルとを共重合してなるものである請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

9. ゴム状重合体を 8 ~ 40 重量%の範囲で含有する請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

10. ゴム状重合体を 10 ~ 25 重量%の範囲で含有する請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

11. 無機充填剤が、一単位の一辺が 0.002 ~ 1 μm 、厚みが 6 ~ 20 \AA である層状珪酸塩である請求項 2 ~ 10 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

12. 請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物からなる成形体。

13. 請求項1～11のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物を成形してなる自動車部品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11855

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L51/04, 77/00, 25/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L51/04, 77/00, 25/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-17170 A (Sumika A & L Inc.), 18 January, 2000 (18.01.00), All references (Family: none)	1-13
A	JP 11-80497 A (Toray Industries, Inc.), 26 March, 1999 (26.03.99), All references (Family: none)	1-13
A	JP 10-158508 A (Sumika A & L Inc.), 16 June, 1998 (16.06.98), All references (Family: none)	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
05 November, 2003 (05.11.03)

Date of mailing of the international search report
18 November, 2003 (18.11.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11855

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-217006 A (Kaneka Corp.), 19 August, 1997 (19.08.97), All references (Family: none)	1-13
A	JP 4-120167 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 21 April, 1992 (21.04.92), All references (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L51/04, 77/00, 25/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L51/04, 77/00, 25/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-17170 A, (住化エイビーエス・ラテックス株式会社) 2000. 01. 18, 全文献 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 11-80497 A, (東レ株式会社) 1999. 03. 26, 全文献 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 10-158508 A, (住化エイビーエス・ラテックス株式会社) 1998. 06. 16, 全文献 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 9-217006 A, (鐘淵化学工業株式会社) 1997. 08. 19, 全文献 (ファ	1-13

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 11. 03

国際調査報告の発送日

18.11.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中島 庸子

4 J

8 4 1 6

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	ミリーなし) JP 4-120167 A, (三菱レイヨン株式会社) 1992. 04. 21, 全文献 (ファ ミリーなし)	1-13